

= US 4,617,303

(2)

⑩  **Europäisches Patentamt**  
**European Patent Office**  
**Office européen des brevets**

⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 141 317**  
**A2**

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑲ Anmeldenummer: 84112283.1

⑳ Anmeldetag: 12.10.84

⑥① Int. Cl.<sup>4</sup>: **C 07 D 487/04**  
**A 01 N 43/90**  
/(C07D487/04, 249:00, 239:00),  
(C07D487/04, 239:00, 231:00)

③① Priorität: 21.10.83 DE 3338292

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
15.05.85 Patentblatt 85/20

④④ Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

⑦① Anmelder: BASF Aktiengesellschaft  
Carl-Bosch-Strasse 38  
D-6700 Ludwigshafen(DE)

⑦② Erfinder: Eicken, Karl, Dr.  
Am Huetttenwingert 12  
D-6706 Wachenheim(DE)

⑦② Erfinder: Graf, Hermann, Dr.  
Ginsterstrasse 15  
D-6704 Mutterstadt(DE)

⑦② Erfinder: Gramlich, Walter, Dr.  
Auf der Höhe 11  
D-6803 Edingen-Neckarhausen(DE)

⑦② Erfinder: Sauter, Hubert, Dr.  
Neckarpromenade  
D-6800 Mannheim 1(DE)

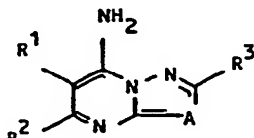
⑦② Erfinder: Rentzea, Costin, Dr.  
Richard-Kuhn-Strasse 1-3  
D-6900 Heidelberg(DE)

⑦② Erfinder: Pommer, Ernst-Heinrich, Dr.  
Berliner Platz 7  
D-6703 Limburgerhof(DE)

⑦② Erfinder: Ammermann, Eberhard, Dr.  
Sachsenstrasse 3  
D-6700 Ludwigshafen(DE)

⑥④ 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidine und diese enthaltende Fungizide.

⑥⑦ 7-Amino-azolo[1,5-a]pyrimidine der Formel



I,

EP 0 141 317 A2

worin

R<sup>1</sup> Alkyl oder Arylalkyl,

R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> Wasserstoff oder Alkyl,

A ein Stickstoffatom oder eine CR<sup>4</sup>-Gruppe bedeutet,

wobei

R<sup>4</sup> die Bedeutung Wasserstoff, Alkyl oder Halogen hat  
und diese enthaltende Fungizide.

7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidine und diese enthaltende Fungizide

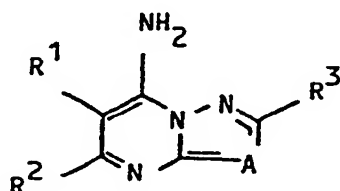
Die vorliegende Erfindung betrifft neue 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidine,  
05 Verfahren zu ihrer Herstellung und diese enthaltende Fungizide.

Es ist bekannt, daß 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidine pharmakologische Ei-  
genschaften besitzen (FR-PS 2 448 542; DD-PS 99 794; DD-PS 55 956;  
J. pharm. Soc. Japan 84 (1964), S. 1113 bis 1118).

10

Es wurde nun gefunden, daß neue 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidine der  
Formel

15



I,

20

worin

- R<sup>1</sup> gegebenenfalls durch Alkoxi oder Halogen substituiertes Alkyl oder im  
Aryl gegebenenfalls durch Alkyl, Alkoxi oder Halogen substituiertes  
25 Arylalkyl  
R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> Wasserstoff oder Alkyl  
A ein Stickstoffatom oder eine CR<sup>4</sup>-Gruppe bedeutet, wobei  
R<sup>4</sup> die Bedeutung Wasserstoff, Alkyl oder Halogen hat,

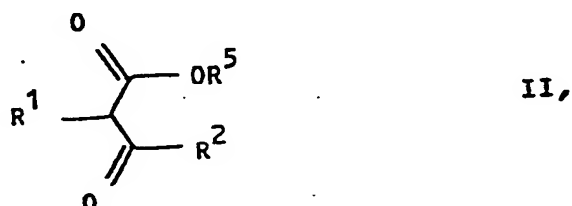
30 eine gute fungizide Wirkung, insbesondere gegen Phycomyceten, haben.

Unter den Resten R<sup>1</sup> sind beispielsweise gegebenenfalls durch Fluor,  
Chlor, Brom oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkoxi substituiertes C<sub>4</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyl, z.B.  
C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>8</sub>-Alkyl, Arylalkyl mit 1 bis 12 Kohlen-  
35 stoffatomen in den Alkylteilen, z.B. Benzyl, p-Butylbenzyl, 3-Phenyl-  
propyl, welche im Arylteil durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxi, Fluor,  
Chlor oder Brom substituiert sein können, zu verstehen.

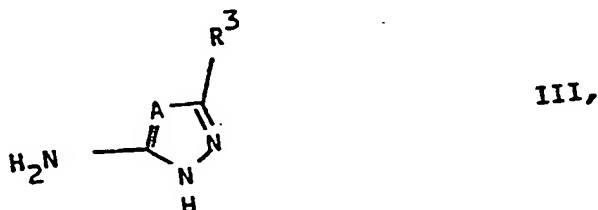
Unter den Resten R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> ist beispielsweise Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-  
40 bis C<sub>4</sub>-Alkyl (z.B. Methyl) zu verstehen. Darüber hinaus kann R<sup>4</sup> beispiels-  
weise Chlor oder Brom bedeuten.

Unter Alkyl oder Alkyl einer Alkoxigruppe ist je nach Zahl der angegebenen Kohlenstoffatomen Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl oder Octadecyl und ihre Isomeren zu verstehen.

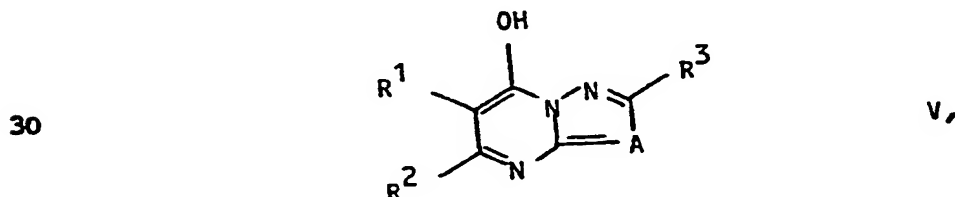
Es wurde ferner gefunden, daß man 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidine der Formel I erhält, indem man einen substituierten  $\beta$ -Ketoester der Formel II



15 in der  $R^1$  und  $R^2$  die oben genannten Bedeutungen haben und  $R^5$  für einen niederen Alkylrest steht, mit einem Aminoazol der Formel III



25 in welcher A,  $R^3$  und  $R^4$  die oben angegebenen Bedeutungen haben, zu Kondensationsprodukten der Formel V



35 in welcher  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und A die oben angegebenen Bedeutungen haben, umgesetzt und diese Kondensationsprodukte der Formel V nach Halogenierung der Hydroxigruppe mit Ammoniak umgesetzt.

Die  $\beta$ -Ketoester können hergestellt werden wie in Organic Synthesis Coll. Vol. 1, S. 248 beschrieben.

40

Die Umsetzung der substituierten  $\beta$ -Ketoester der Formel II mit den Amino-  
zolen der Formel III kann in Gegenwart oder Abwesenheit von Lösungs-  
mitteln durchgeführt werden. Vorteilhaft ist es, solche Lösungsmittel zu

verwenden, gegenüber denen die Einsatzstoffe weitgehend inert sind und in denen sie ganz oder teilweise löslich sind. Als Lösungsmittel kommen insbesondere Alkohole wie Ethanol, Propanole, Butanole, Glykole oder Glykolmonoether, Diethylenglykole oder deren Monoether, Amide wie Dimethylformamid, Diethylformamid, Dibutylformamid, N,N-Dimethylacetamid, niedere Alkansäuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Mischungen dieser Lösungsmittel mit Wasser in Frage. Die Umsetzungstemperaturen liegen zwischen 50 und 300°C, vorzugsweise bei 50 bis 150°C, wenn in Lösung gearbeitet wird.

10

Die so erhaltenen Kondensationsprodukte der Formel V fallen aus den Reaktionslösungen meist in reiner Form aus und werden nach dem Waschen mit dem gleichen Lösungsmittel oder mit Wasser und anschließendem Trocknen mit Halogenierungsmitteln, insbesondere Chlorierungsmitteln, wie Phosphor-  
 15 chloriden, vorzugsweise Phosphoroxitrichlorid, bei 50°C bis 150°C vorzugsweise in überschüssigem Phosphoroxitrichlorid bei Rückflußtemperatur chloriert. Nach dem Verdampfen des überschüssigen Phosphoroxitrichlorids wird der Rückstand mit Eiswasser gegebenenfalls unter Zusatz eines mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittels behandelt. Das aus der getrockne-  
 20 ten organischen Phase gegebenenfalls nach Verdampfung des inerten Lösungsmittels isolierte Chlorierungsprodukt ist meist sehr rein und wird anschließend mit Ammoniak in inerten Lösungsmitteln bei 100°C bis 200°C zu den neuen 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidinen umgesetzt. Die Reaktion wird vorzugsweise mit 1- bis 10-molarem Überschuß an Ammoniak unter Druck von  
 25 1 bis 100 bar durchgeführt.

Die neuen 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidine werden gegebenenfalls nach Verdampfen des Lösungsmittels durch Anteigen mit Wasser als kristalline, meist sehr reine Verbindungen isoliert.

30

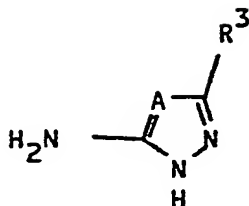
Es wurde ferner gefunden, daß man 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidine der Formel I erhält, indem man substituierte Benzylcyanide der Formel

35



40 in welcher R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit Aminoazolen der Formel III,

05



III,

in welcher A, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben, umgesetzt.

10

Die Umsetzung kann in Gegenwart oder Abwesenheit von Lösungsmitteln durchgeführt werden. Vorteilhaft ist es, solche Lösungsmittel zu verwenden, gegenüber denen die Einsatzstoffe weitgehend inert sind und in denen sie ganz oder teilweise löslich sind. Als Lösungsmittel kommen insbesondere

15

Alkohole wie Ethanol, Propanole, Butanole, Glykole oder Glykolmonoether, Diethylenglykole oder deren Monoether, Amide wie Dimethylformamid, Diethylformamid, Dibutylformamid, N,N-Dimethylacetamid, niedere Alkansäuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Mischungen dieser Lösungsmittel mit Wasser in Frage. Die Umsetzungstemperaturen liegen zwischen 50

20

und 300°C, vorzugsweise bei 50 bis 150°C, wenn in Lösung gearbeitet wird.

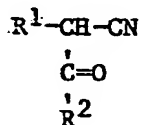
Die neuen 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidine werden gegebenenfalls nach Verdampfen des Lösungsmittels oder Verdünnen mit Wasser als kristalline, meist sehr reine Verbindungen isoliert. Bei Verwendung von niederen Alkan-

25

säuren als Lösungsmittel ist es zweckmäßig, gegebenenfalls nach teilweisem Verdampfen der Alkansäure, die Reste der Alkansäure durch Zugabe von wäbrigem Alkali zu neutralisieren, wobei die neuen 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidine meist in sehr reiner Form auskristallisieren.

30

Die für die Herstellung der 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidine benötigten substituierten Alkylcyanide der Formel



VI

35

sind teilweise bekannt oder können nach bekannten Methoden aus Alkylcyaniden und Carbonsäureestern mit starken Basen, z.B. Alkalihydriden, Alkaliamiden oder Metallalkylen, hergestellt werden (J. Amer. Chem. Soc. 73, (1951), S. 3766).

40

Allgemeine Herstellungsvorschriften für die substituierten Alkylcyanide der Formel VI

- 1,5 Mol Natriumhydrid wird in 1 l Toluol eingetragen und anschließend  
05 1,0 Mol eines Alkylcyanids und dann 2,0 Mol eines Carbonsäureesters unter Rühren zugetropft, wobei die Temperatur auf 40 bis 50°C ansteigt. Nach 2stündigem Nachrühren bei 75 bis 80°C wird abgekühlt und mit 2 l Wasser versetzt. Aus der wäßrigen Phase isoliert man nach zweimaligem Waschen mit 0,2 l Toluol durch Ansäuern mit halbkonzentrierter (etwa  
10 50 Gew.%) Schwefelsäure auf pH 2 das substituierte Alkylcyanid der Formel VI.

Beispiele

- 15 1. Herstellung von 7-Amino-2,5-dimethyl-6-n-octylpyrazolo[1,5-a]-pyrimidin (Verbindung 2)
- a) 7-Hydroxi-2,5-dimethyl-6-n-octylpyrazolo[1,5-a]-pyrimidin  
200 g 2-n-Octylacetessigsäuremethylester und 94 g 3(5)-Amino-  
20 -5(3)-methylpyrazol werden in 400 ml n-Butanol 5 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen, Absaugen, Waschen mit kaltem Methanol und Trocknen im Vakuum bei 60°C erhält man 191 g 7-Hydroxi-2,5-dimethyl-6-n-octylpyrazolo[1,5-a]-pyrimidin vom  
25 Fp. 199°C.
- b) 7-Chlor-2,5-dimethyl-6-n-octylpyrazolo[1,5-a]-pyrimidin  
190 g des Kondensationsproduktes aus a) werden in 550 ml Phosphoroxitrichlorid 1,5 Stunden am Rückfluß erhitzt. Nach dem Verdampfen des überschüssigen Phosphoroxitrichlorids im Vakuum wird  
30 der Rückstand mit 500 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und 500 ml Eiswasser verrührt. Die organische Phase wird abgetrennt und dreimal mit je 100 ml Eiswasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Filtrieren und Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum isoliert man 179 g 7-Chlor-2,5-dimethyl-6-n-octylpyrazolo[1,5-a]-pyrimidin als zähe Masse.  
35
- c) 7-Amino-2,5-dimethyl-6-n-octylpyrazolo[1,5-a]-pyrimidin  
179 g des Chlorids aus b) werden mit 1300 ml Ethanol in einen  
40 2,5 l Autoklav gegeben, 85 g Ammoniak aufgepreßt und 8 Stunden bei 150°C bei 30 bar gerührt. Aus dem Reaktionsaustrag isoliert man nach Aufkonzentrieren im Vakuum, Anteigen mit 1000 ml Wasser Absaugen und Trocknen im Vakuum bei 70°C 133 g 7-Amino-2,5-di-

methyl-6-n-octyl-pyrazolo[1,5-a]-pyrimidin vom Fp. 169°C (Verbindung 2).

05 2. Herstellung von 7-Amino-6-n-butyl-5-methyl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]-pyrimidin (Verbindung 34)

a) 2-Acetyl-n-capronsäure-nitril

10 In 500 ml flüssigen Ammoniak bei -60°C gibt man 11,7 g (300 mmol) gepulvertes Natriumamid und setzt danach langsam eine Mischung aus 29,1 g (300 mmol) n-Capronsäurenitril und 26,4 g (300 mmol) Ethylacetat zu. Man rührt 2 Stunden bei -60°C nach, fügt 200 ml Diethylether hinzu und läßt über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen, wobei der Ammoniak gasförmig entweicht. Unter Eiskühlung setzt man zuerst Wasser, dann 50 proz. Schwefelsäure zu, bis pH 5 erreicht ist. Die Etherphase trennt man ab, extrahiert die wäßrige Phase zweimal mit Ether, trocknet die vereinigten organischen Phasen und dampft ein. Das zurückbleibende Öl (40 g; 96 % Rohausbeute) wird im Vakuum destilliert. Die bei 52°C/0,4 mbar übergehende Fraktion weist eine gaschromatographische Reinheit von über 98 % auf.

15 20

25 b) 9,0 g (65 mmol) Nitril aus Beispiel 2a und 5,5 g (65 mmol) 3-Amino-1,2,4-triazol werden in 200 ml Propionsäure 12 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Danach läßt man abkühlen und engt auf ein Drittel des ursprünglichen Lösungsvolumens ein. Nach einiger Zeit bildet sich ein Niederschlag, der abfiltriert, mit wenig 2 N NaOH und Wasser gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert wird. Ausbeute 8,6 g (65 %), Schmp. 246°C (Verbindung Nr. 34).

30 3. Herstellung von 7-Amino-6-n-butyl-2-methyl-5-n-propyl-pyrazolo-[1,5-a]pyrimidin (Verbindung 24)

a) 2-n-Butyro-n-capronsäure-nitril

35 Wie in Beispiel 2a angegeben, werden 29,1 g (300 mmol) n-Capronsäure-nitril mit 34,8 g (300 mmol) Ethyl-n-butytrat zur Reaktion gebracht. Rohausbeute 98 %, Reinausbeute 50 %, Sdp. 94 bis 95°C/0,2 mbar.

40 b) 10,1 g (60,5 mmol) Nitril aus 3a und 5,80 g (300 mmol) 3(5)-Amino-5(3)-methyl-pyrazol werden wie in Beispiel 2b beschrieben umgesetzt. Ausbeute 5,0 g (34 %), Schmp. (aus Ethanol) 167°C (Verbindung Nr. 24).

4. Herstellung von 7-Amino-5-methyl-6-[3-(n-nonyl-oxy)-propyl]-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pyrimidin (Verbindung 44)

a) 2-Acetyl-5-(n-nonyl-oxy)-valeronitril

05 35,0 g (156 mmol) 5-(n-Nonyl-oxy)-valeronitril werden unter Wasserausschluß und in Inertgasatmosphäre in 500 ml absolutem Tetrahydrofuran vorgelegt, auf -60°C abgekühlt, langsam unter Rühren mit 162 mmol n-Butyllithium in n-Hexan versetzt und anschließend  
10 4 Stunden bei -60°C belassen. Danach tropft man 13,1 g (155 mmol) trockenes Ethylacetat, gelöst in Tetrahydrofuran, zu, rührt 3 Stunden bei -60°C nach und läßt langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Unter Eiskühlung wird zunächst Wasser, dann 2 N Salzsäure zugegeben, bis die Lösung pH 4 aufweist. Die sich ab-  
15 scheidende organische Phase wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeeengt. Das zurückbleibende Öl (41 g; 99 %) kann ohne weitere Reinigung umgesetzt werden (gaschromatographische Reinheit > 90%).

b) 20,0 g (75 mmol) Nitril aus Beispiel 4a werden mit 6,30 g  
20 (75 mmol) 3-Amino-1,2,4-triazol in 300 ml siedender Propionsäure 16 Stunden zur Reaktion gebracht. Man kühlt ab, trennt vom ausgefallenen Niederschlag ab, engt das Filtrat ein, nimmt in Wasser auf, extrahiert mehrmals mit Dichlormethan, trocknet die verein-  
25igten organischen Phasen und dampft ein. Der ölige Rückstand ergibt nach Anreiben mit Diethylether 9,0 (36 %) kristalline Verbindung Nr. 44 vom Schmp. 167°C.

5. Herstellung von 7-Amino-5-methyl-6-[3-(neopentyl-oxy)-propyl]-[1,2,4]-triazolo[1,5-a]pyrimidin (Verbindung 38):

a) 7-Hydroxy-5-methyl-6-[3-(neopentyl-oxy)-propyl]-[1,2,4]-triazolo-  
[1,5-a]pyrimidin

22,0 g (90 mmol) 2-[3-(Neopentyl-oxy)-propyl]-acetessigsäure-  
35 methylester und 7,14 g (84,9 mmol) 3-Amino-1,2,4-triazol läßt man 21 Stunden in 300 ml siedender Propionsäure reagieren. Nach Abkühlen wird eingeeengt, in Eiswasser eingerührt, mit 2 N NaOH neutralisiert und abgesaugt. Ausbeute 13,5 g (57 %) farblose Kristalle mit Schmp. 155 bis 159°C, die ohne weitere Reinigung  
40 umgesetzt werden.



- b) 7-Chlor-5-methyl-6-[3-(neopentyl-oxy)-propyl]-[1,2,4]triazolo-  
-[1,5-a]pyrimidin

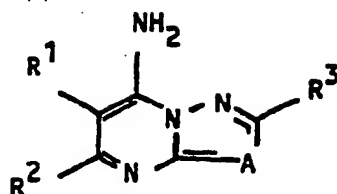
05 11,5 g (41,4 mmol) Produkt aus 5a erhitzt man 8 Stunden in  
330 ml Phosphoroxotrichlorid zum Rückfluß. Nach Abdestillieren  
flüchtiger Bestandteile bleibt ein öliges Rückstand, der in  
Dichlormethan aufgenommen, mit gesättigter Natriumhydrogencarbo-  
natlösung gewaschen, getrocknet und eingeengt wird. Es verblei-  
ben 10 g (82 %) eines gelblichen Öls, das dünnschichtchromatogra-  
phisch rein ist.

15 c) 10,0 g (33,7 mmol) Produkt aus 5b werden in 100 ml Dioxan gelöst  
und im Autoklaven mit 6,3 g (370 mmol) Ammoniak 60 Stunden bei  
130°C zur Reaktion gebracht. Nach Abkühlen und Entspannen wird  
der entstandene Niederschlag abgesaugt, in Dichlormethan aufge-  
nommen, dreimal mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingeengt.  
Man erhält ein farbloses Pulver (Verbindung Nr. 38), Ausbeute  
5,5 g (58 %), Schmp. 202°C. Durch Einengen des Dioxan-Filtrats  
lassen sich weitere 2,5 g Produkt gewinnen.

20

Nach den oben beschriebenen Verfahren können z.B. folgende 7-Amino-  
-azolo[1,5-a]-pyrimidine hergestellt werden:

05



I,

	Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	A	Fp (°C)
10							
	1	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	186
	2	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	169
	3	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )-CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	159
15	4	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-	N	217
	5	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )-CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-	N	228
	6	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	235
	7	4-t.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	214
20	8	4-t.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-	N	mehr als 280
	9	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-	N	244
	10	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-	N	251
	11	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-	N	237
	12	n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-	N	209
25	13	n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-	N	193
	14	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-	N	200
	15	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-	N	198
	16	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	-	N	187
	17	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	145
30	18	N-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -CH-CH <sub>2</sub>   CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-	N	209
	19	N-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -CH-CH <sub>2</sub>   CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	176
35	20	(H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	178
	21	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	-	N	152
	22	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	114
	23	N-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	-	N	151
40	24	n-C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	167
	25	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	-	N	186
	26	n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-	CR <sup>4</sup>	127
	27	n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-	N	209
	28	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-	N	207

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	A	Fp (°C)
05	29 n-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-	N	215
	30 n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	177
	31 n-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-	N	159
	32 n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	146
	33 4-t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )	CH <sub>3</sub>	H	-	N	256
10	34 n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-	N	246
	35 (n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CHCH <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	108
	36 (n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CHCH <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-	N	149
	37 t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> CH <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	134
	38 t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -CH <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-	N	202
15	39 t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	61 (Zers.)
	40 (t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -CH <sub>2</sub> )(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-	N	161
	41 (i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH-O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-	N	156
	42 n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	-	N	97
	43 i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-	N	156
20	44 n-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-	N	167
	45 n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-	N	180
	46 n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-	N	176
	47 n-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	94
	48 n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	-	N	109
25	49 (n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH-CH <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-	N	Harz
	50 t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	-	N	154
	51 n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	145
30	52 t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -O-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CR <sup>4</sup>	122

- Die neuen Wirkstoffe zeigen eine starke fungitoxische Wirksamkeit gegen
- 35 phytopathogene Pilze, insbesondere aus der Klasse der Phycomyceten. Die neuen Verbindungen sind daher beispielsweise geeignet zur Bekämpfung von *Phytophthora infestans* an Tomaten und Kartoffeln, *Phytophthora parasitica* an Erdbeeren, *Phytophthora cactorum* an Äpfeln, *Pseudoperonospora cubensis* an Gurken, *Pseudoperonospora humuli* an Hopfen, *Peronospora destructor* an
- 40 Zwiebeln, *Peronospora sparsa* an Rosen, *Peronospora tabacina* an Tabak, *Plasmopara viticola* an Reben, *Plasmopara halstedii* an Sonnenblumen, *Sclerospora macrospora* an Mais, *Bremia lactucae* an Salat, *Mucor mucedo* an Früchten, *Rhizopus nigricans* an Rüben sowie von *Erysiphe graminis* an Ge-

treide, *Uncinula necator* an Reben, *Podophaera leucotricha* an Äpfeln, *Sphaerotheca fuliginea* an Rosen, *Erysiphe cichoriacearum* an Gurken.

Die Wirkstoffe besitzen eine hohe Pflanzenverträglichkeit. Ein Teil der  
05 Wirkstoffe zeigt kurative Eigenschaften, d.h. die Anwendung der Mittel kann noch nach erfolgter Infektion der Pflanzen durch die Krankheitserreger vorgenommen werden, um einen sicheren Bekämpfungserfolg zu erzielen.

10 Die fungiziden Mittel enthalten 0,1 bis 95 % (Gewichtsprozent) Wirkstoff, vorzugsweise 0,5 bis 90 %. Die Aufwandmengen liegen je nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,1 bis 5 kg Wirkstoff je ha.

Die Wirkstoffe können auch zusammen mit anderen Wirkstoffen, z.B. Herbi-  
15 ziden, Insektiziden, Wachstumsregulatoren und anderen Fungiziden, oder auch mit Düngemitteln vermischt ausgebracht werden. In vielen Fällen erhält man bei der Mischung mit Fungiziden auch eine Vergrößerung des fungiziden Wirkungsspektrums; bei einer Anzahl dieser Fungizidmischungen treten auch synergistische Effekte auf, d.h. die fungizide Wirksamkeit  
20 des Kombinationsproduktes ist größer als die der addierten Wirksamkeiten der Einzelkomponenten.

Fungizide, die mit den neuen Verbindungen kombiniert werden können, sind beispielsweise:

25

Schwefel,

Dithiocarbamate und deren Derivate, wie

Ferridimethyldithiocarbamat

Zinkdimethyldithiocarbamat

30 Zinkethylenbisdithiocarbamat

Manganethylenbisdithiocarbamat

Mangan-Zink-ethylen-diamin-bis-dithiocarbamat

Tetramethylthiuramdisulfide

Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-ethylen-bis-dithiocarbamat)

35 Ammoniak-Komplex von Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat)

Zink-(N,N'-propylen-bis-dithiocarbamat)

N,N'-Polypropylen-bis-(thiocarbamoyl)-disulfid

Nitroderivate, wie

40 Dinitro-(1-methylheptyl)-phenylcrotonat

2-sec.-Butyl-4,6-dinitrophenyl-3,3-dimethylacrylat

2-sec.-Butyl-4,6-dinitrophenyl-isopropylcarbonat

5-Nitro-isophthalsäure-di-isopropylester,

- heterocyclische Strukturen, wie
- 2-Heptadecyl-2-imidazolin-acetat
- 2,4-Dichlor-6-(o-chloranilino)-s-triazin
- 0,0-Diethyl-phthalimidophosphonothioat
- 05 5-Amino-1-(bis-(dimethylamino)-phosphinyl)-3-phenyl-1,2,4- triazol)
- 2,3-Dicyano-1,4-dithiaanthrachinon
- 2-Thio-1,3-dithio-(4,5,6)-chinoxalin
- 1-(Butylcarbamoyl)-2-benzimidazol-carbaminsäuremethylester
- 2-Methoxycarbonylamino-benzimidazol
- 10 2-(Furyl-(2)-benzimidazol
- 2-(Thiazolyl-(4)-benzimidazol
- N-(1,1,2,2-Tetrachlorethylthio)-tetrahydrophthalimid
- N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid
- N-Trichlormethyl-phthalimid
- 15 N-Dichlorfluormethylthio-N',N'-dimethyl-N-phenyl-schwefelsäurediamid
- 5-Ethoxy-3-trichlormethyl-1,2,3-thiadiazol
- 2-Rhodanmethylthiobenzthiazol
- 1,4-Dichlor-2,5-dimethoxybenzol
- 4-(2-Chlorphenylhydrazono)-3-methyl-5-isoxazon
- 20 Pyridin-2-thio-1-oxid
- 8-Hydroxychinolin bzw. dessen Kupfersalz
- 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin
- 2,3-Dihydro-5-carboxanilido-6-methyl-1,4-oxathiin-4,4-dioxid
- 2-Methyl-5,6-dihydro-4-H-pyran-3-carbonsäure-anilid
- 25 2-Methyl-furan-3-carbonsäureanilid
- 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäureanilid
- 2,4,5-Trimethyl-furan-3-carbonsäureanilid
- 2,5-Dimethyl-furan-3-carbonsäurecyclohexylamid
- N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethyl-furan-3-carbonsäureamid
- 30 2-Methyl-benzoesäure-anilid
- 2-Jod-benzoesäure-anilid
- N-Formyl-N-morpholin-2,2,2-trichlorethylacetal
- Piperazin-1,4-diylbis-(1-(2,2,2-trichlor-ethyl)-formamid
- 1-(3,4-Dichloranilino)-1-formylamino-2,2,2-trichlorethan
- 35 2,6-Dimethyl-N-tridecyl-morpholin bzw. dessen Salze
- 2,6-Dimethyl-N-cyclododecyl-morpholin bzw. dessen Salze
- N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-cis-2,6-dimethylmorpholin
- N-[3-(p-tert.-Butylphenyl)-2-methylpropyl]-piperidin
- 1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-ethyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1H-1,2,4-tri-
- 40 azol
- 1[2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-n-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-ethyl]-1-H-1,2,4-tri-
- azol
- N-(n-Propyl)-N-(2,4,6-trichlorphenoxyethyl)-N'-imidazol-yl-harnstoff

- 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon  
1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanol  
alpha-(2-Chlorphenyl)-alpha-(4-chlorphenyl)-5-pyrimidin-methanol  
5-Butyl-2-dimethylamino-4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin
- 05 Bis-(p-chlorphenyl)-3-pyridinmethanol  
1,2-Bis-(3-ethoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol  
1,2-Bis-(3-methoxycarbonyl-2-thioureido)-benzol  
2-Cyano-N-(ethylaminocarbonyl)-2-(methoximino)-acetamid
- 10 sowie verschiedene Fungizide, wie  
Dodecylguanidinacetat  
3-(3-(3,5-Dimethyl-2-oxycyclohexyl)-2-hydroxyethyl)-glutaramid  
Hexachlorbenzol  
DL-Methyl-N-(2,6-dimethyl-phenyl)-N-furoyl(2)-alaninat,
- 15 DL-N-(2,6-Dimethyl-phenyl)-N-(2'-methoxyacetyl)-alaninmethylester  
N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-chloracetyl-D,L-2-aminobutyrolacton  
DL-N-(2,6-Dimethylphenyl)-N-(phenylacetyl)-alaninmethylester  
5-Methyl-5-vinyl-3-(3,5-dichlorphenyl)-2,4-dioxo-1,3-oxazolidin  
3-(3,5-Dichlorphenyl)-5-methyl-5-methoxymethyl-1,3-oxazolidin-2,4-dion
- 20 3-(3,5-Dichlorphenyl)-1-isopropylcarbamoylhydantoin  
N-(3,5-Dichlorphenyl)-1,2-dimethylcyclopropan-1,2-dicarbonsäureimid.

Die neuen Wirkstoffe werden beispielsweise in Form von direkt versprüh-  
baren Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, auch in Form von hochprozentig-  
25 en wässrigen, öligen oder sonstigen Dispersionen, Pasten, Stäubemitteln,  
Streumitteln, Granulaten durch Versprühen, Verstäuben, Verstreuen, Ver-  
streichen oder Gießen ausgebracht. Die Anwendungsformen richten sich ganz  
nach den Verwendungszwecken; sie sollten in der Regel möglichst eine  
feine Verteilung der neuen Wirkstoffe gewährleisten.

- 30 Zur Herstellung von direkt oder nach Emulgieren in Wasser verwendbaren  
Lösungen, Emulsionen, Pasten und Öldispersionen kommen Mineralöl-  
fraktionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl,  
ferner Kohlenteeröle usw., sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ur-  
35 sprungs, aliphatische, cyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, zum  
Beispiel Benzol, Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin,  
alkylierte Naphthaline oder deren Derivate z.B. Methanol, Ethanol,  
Propanol, Butanol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexanol, Cyclo-  
hexanon, Chlorbenzol, Isophoron usw., stark polare Lösungsmittel, wie  
40 z.B. Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, Wasser usw.  
in Betracht.

Wäßrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulvern), Öldispersionen durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldis-  
 05 mitteln gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz, Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

10

Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäuren, Phenolsulfonsäure, Alkyl-  
 15 arylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkali- und Erdalkalisalze der Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, Laurylethersulfat, Fettalkoholsulfate, fettsaure Alkali- und Erdalkalisalze, Salze sulfatierter Hexadecanole, Heptadecanole, Octadecanole, Salze von sulfatier-  
 20 tem Fettalkoholglykol-ether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylen-octyl-  
 25 phenolether, ethoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykoether, Tributylphenylpolyglykoether, Alkylarylpolyletheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoetheracetal, Sorbitester, Lignin, Sulfit-  
 30 ablaugen und Methylcellulose in Betracht.

Pulver, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

30

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kreide,  
 35 Talkum, Bolus, Löss, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehle, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

40

Beispiele für solche Pflanzenschutzmittel-Zubereitungen sind:

- 05 I. Man vermischt 90 Gewichtsteile der Verbindung des Beispiels 1 mit 100 Gewichtsteilen N-Methylpyrrolidon und erhält eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist.
- 10 II. 20 Gewichtsteile der Verbindung des Beispiels 2 werden in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen Xylol, 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gewichtsteilen Calciumsalz der Doedecylbenzolsulfonsäure und 5 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Ausgießen und feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion.
- 15 III. 20 Gewichtsteile der nach Beispiel 1 erhältlichen Verbindung werden in einer Mischung gelöst, die aus 30 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 30 Gewichtsteilen Isobutanol, 20 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und Verrühren der Lösung in Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion.
- 20 IV. 20 Gewichtsteile der nach Beispiel 2 erhältlichen Verbindung werden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gewichtsteilen Cyclohexanol, 65 Gewichtsteilen einer Mineralölfraktion vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und Verrühren der Lösung in Wasser, erhält man eine wäßrige Dispersion.
- 25 V. 20 Gewichtsteile der nach Beispiel 1 erhältlichen Verbindung werden mit 3 Gewichtsteilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin-alpha-sulfonsäure, 17 Gewichtsteilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfitablauge und 60 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in Wasser erhält man eine Spritzbrühe.
- 30 VI. 5 Gewichtsteile der nach Beispiel 2 erhältlichen Verbindung werden mit 95 Gewichtsteilen feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 5 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- 40



- VII. 30 Gewichtsteile der nach Beispiel 1 erhältlichen Verbindung werden mit einer Mischung aus 92 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gewichtsteilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde, innig vermischt. Man erhält auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffs mit guter Haftfähigkeit.
- VIII. 40 Gewichtsteile der nach Beispiel 2 erhältlichen Verbindung werden mit 30 Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates, 2 Teilen Kieselgel und 48 Teilen Wasser innig vermischt. Man erhält eine stabile wäßrige Dispersion.
- IX. 20 Teile der nach Beispiel 1 erhältlichen Verbindung werden mit 2 Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Teilen Fettalkoholpolyglykolether, 2 Teilen Natriumsalz eines Phenolsulfonsäure-harnstoff-formaldehyd-Kondensates und 68 Teilen eines paraffinischen Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine stabile ölige Dispersion.
- 20 Die folgenden Versuche belegen die biologische Wirkung der neuen Verbindungen.

#### Versuch 1

Wirksamkeit gegen *Plasmopara viticola*

- 25 Blätter von Topfreben der Sorte "Müller-Thurgau" werden mit wäßriger Spritzbrühe, die 80 % Wirkstoff und 20 % Emulgiermittel in der Trockensubstanz enthält, besprüht. Um die Wirkungskdauer der Wirkstoffe beurteilen zu können, werden die Pflanzen nach dem Antrocknen des Spritzbelages
- 30 10 Tage im Gewächshaus aufgestellt. Erst dann werden die Blätter mit einer Zoosporenaufschwemmung von *Plasmopara viticola* (*Rebenperonospora*) infiziert. Danach werden die Reben zunächst für 16 Stunden in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei 24°C und anschließend für 8 Tage in einem Gewächshaus mit Temperaturen zwischen 20 und 30°C aufgestellt. Nach
- 35 dieser Zeit werden die Pflanzen zur Beschleunigung des Sporangienträgerausbruches abermals für 16 Stunden in der feuchten Kammer aufgestellt. Dann erfolgt die Beurteilung des Ausmaßes des Pilzausbruches auf den Blattunterseiten.
- 40 Das Ergebnis des Versuches zeigt, daß beispielsweise bei der Anwendung als 0,05 oder 0,025 %ige Wirkstoffbrühe die Wirkstoffe 1, 2, 3, 4, 5, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 25, 26, 28, 29, 30, 31 und 32 eine bessere fungizide Wirkung (beispielsweise 97 %) zeigen als

die bekannten Wirkstoffe 7-Amino-6-phenyl-(1,2,4-triazolo)-[1,5-a]-pyrimidin (A) und 7-Amino-2-methyl-6-phenyl-pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin (B) (beispielsweise 30 %).

## 05 Versuch 2

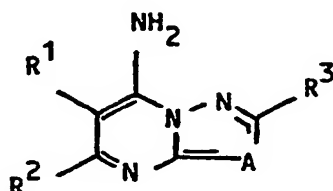
Wirksamkeit gegen *Phytophthora infestans* an Tomaten

- Blätter von Topfpflanzen der Sorte "Große Fleischtomate" werden mit wäßriger Spritzbrühe, die 80 % Wirkstoff und 20 % Emulgiermittel in der
- 10 Trockensubstanz enthält, besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Blätter mit einer Zoosporenaufschwemmung des Pilzes *Phytophthora infestans* infiziert. Die Pflanzen werden dann in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei Temperaturen zwischen 16 und 18°C aufgestellt. Nach 5 Tagen hat sich die Krankheit auf den unbehandelten, je-
- 15 doch infizierten Kontrollpflanzen so stark entwickelt, daß die fungizide Wirksamkeit der Substanzen beurteilt werden kann.

- Das Ergebnis des Versuches zeigt, daß beispielsweise bei der Anwendung als 0,025 %ige Wirkstoffbrühe die Wirkstoffe 4, 5, 10, 11, 13, 14, 15,
- 20 16, 18, 19, 20, 21, 25, 29, 33, 36, 40, 41, 48 und 49 eine bessere fungizide Wirkung zeigten (beispielsweise 90 %) als die bekannten Wirkstoffe A und N-Trichlormethylthio-tetrahydrophthalimid (beispielsweise 60 %).

Patentansprüche

1. 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidine der Formel



I,

worin

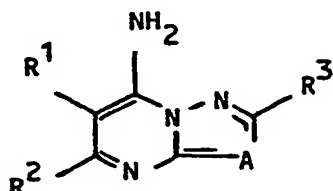
R<sup>1</sup> gegebenenfalls durch Alkoxy oder Halogen substituiertes Alkyl oder im Aryl gegebenenfalls durch Alkyl, Alkoxy oder Halogen substituiertes Arylalkyl,

R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> Wasserstoff oder Alkyl,

A ein Stickstoffatom oder eine CR<sup>4</sup>-Gruppe bedeutet, wobei

R<sup>4</sup> die Bedeutung Wasserstoff, Alkyl oder Halogen hat.

2. Fungizides Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidin der Formel



I,

worin

R<sup>1</sup> gegebenenfalls durch Alkoxy oder Halogen substituiertes Alkyl oder im Aryl gegebenenfalls durch Alkyl, Alkoxy oder Halogen substituiertes Arylalkyl,

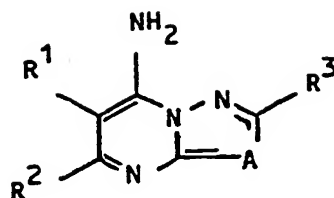
R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> Wasserstoff oder Alkyl,

A ein Stickstoffatom oder eine CR<sup>4</sup>-Gruppe bedeutet, wobei

R<sup>4</sup> die Bedeutung Wasserstoff, Alkyl oder Halogen hat.

3. Fungizides Mittel enthaltend einen festen oder flüssigen Trägerstoff und Aminoazolopyrimidin der Formel

05



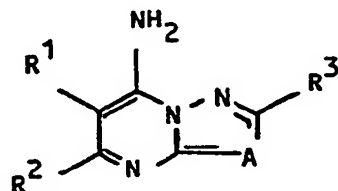
I,

worin

- 10  $R^1$  gegebenenfalls durch Alkoxy oder Halogen substituiertes Alkyl oder im Aryl gegebenenfalls durch Alkyl, Alkoxy oder Halogen substituiertes Arylalkyl,  
 $R^2$  und  $R^3$  Wasserstoff oder Alkyl,  
 A ein Stickstoffatom oder eine  $CR^4$ -Gruppe bedeutet, wobei  
 15  $R^4$  die Bedeutung Wasserstoff, Alkyl oder Halogen hat.

4. Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Materialien, Pflanzen, Boden oder Saatgüter behandelt mit einer fungizid wirksamen  
 20 Menge eines Aminoazolopyrimidins der Formel

25



I,

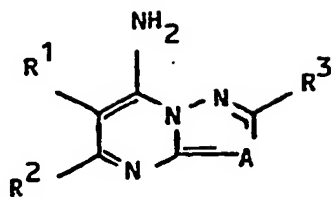
worin

- 30  $R^1$  gegebenenfalls durch Alkoxy oder Halogen substituiertes Alkyl oder im Aryl gegebenenfalls durch Alkyl, Alkoxy oder Halogen substituiertes Arylalkyl,  
 $R^2$  und  $R^3$  Wasserstoff oder Alkyl,  
 A ein Stickstoffatom oder eine  $CR^4$ -Gruppe bedeutet, wobei  
 35  $R^4$  die Bedeutung Wasserstoff, Alkyl oder Halogen hat.

5. Verfahren zur Herstellung von 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidinen der Formel

40

05



I,

worin

10

$R^1$  gegebenenfalls durch Alkoxy oder Halogen substituiertes Alkyl oder im Aryl gegebenenfalls durch Alkyl, Alkoxy oder Halogen substituiertes Arylalkyl,

$R^2$  und  $R^3$  Wasserstoff oder Alkyl,

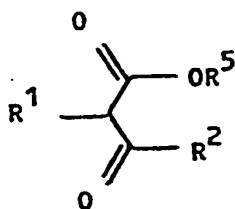
A ein Stickstoffatom oder eine  $CR^4$ -Gruppe bedeutet, wobei

15

$R^4$  die Bedeutung Wasserstoff, Alkyl oder Halogen hat,

dadurch gekennzeichnet, daß man einen substituierten  $\beta$ -Ketoester der Formel II

20



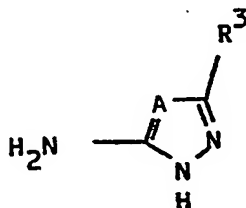
II,

25

in der

$R^1$  und  $R^2$  die oben genannten Bedeutungen haben und  $R^5$  für einen niederen Alkylrest steht, mit einem Aminoazol der Formel III

30



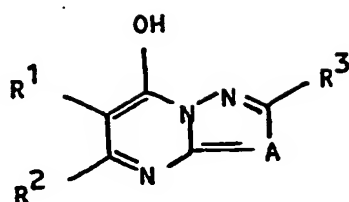
III,

35

in welcher A,  $R^3$  und  $R^4$  die oben angegebenen Bedeutungen haben, zu Kondensationsprodukten der Formel V

40

05



V,

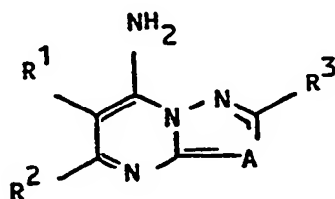
10

in welcher  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und A die im Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, umgesetzt und diese Kondensationsprodukte der Formel V nach Halogenierung der Hydroxigruppe mit Ammoniak umgesetzt.

15

6. Verfahren zur Herstellung von 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidinen der Formel

20



I,

worin

25

$R^1$  gegebenenfalls durch Alkoxy oder Halogen substituiertes Alkyl oder im Aryl gegebenenfalls durch Alkyl, Alkoxy oder Halogen substituiertes Arylalkyl,

$R^2$  und  $R^3$  Wasserstoff oder Alkyl,

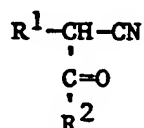
A ein Stickstoffatom oder eine  $CR^4$ -Gruppe bedeutet, wobei

30

$R^4$  die Bedeutung Wasserstoff, Alkyl oder Halogen hat,

dadurch gekennzeichnet, daß man ein substituiertes Alkylcyanid der Formel

35



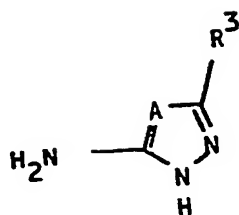
VI,

40

in der

$R^1$  und  $R^2$  die oben genannte Bedeutung haben, mit einem Amino-azol der Formel

05



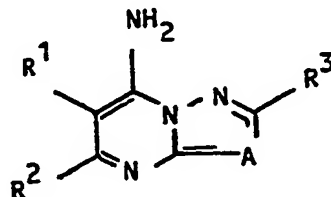
III,

in welcher A, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben, umgesetzt.

10

Patentansprüche

1. Fungizides Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem 7-Amino-  
-azolo[1,5-a]-pyrimidin der Formel

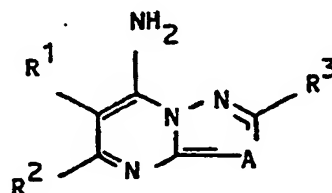


I,

worin

- R<sup>1</sup> gegebenenfalls durch Alkoxy oder Halogen substituiertes Alkyl oder  
im Aryl gegebenenfalls durch Alkyl, Alkoxy oder Halogen substitu-  
iertes Arylalkyl,  
R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> Wasserstoff oder Alkyl,  
A ein Stickstoffatom oder eine CR<sup>4</sup>-Gruppe bedeutet, wobei  
R<sup>4</sup> die Bedeutung Wasserstoff, Alkyl oder Halogen hat.

2. Fungizides Mittel enthaltend einen festen oder flüssigen Trägerstoff  
und Aminoazolopyrimidin der Formel



I,

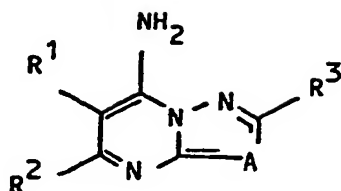
worin

- R<sup>1</sup> gegebenenfalls durch Alkoxy oder Halogen substituiertes Alkyl oder  
im Aryl gegebenenfalls durch Alkyl, Alkoxy oder Halogen substitu-  
iertes Arylalkyl,  
R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> Wasserstoff oder Alkyl,  
A ein Stickstoffatom oder eine CR<sup>4</sup>-Gruppe bedeutet, wobei  
R<sup>4</sup> die Bedeutung Wasserstoff, Alkyl oder Halogen hat.

3. Verfahren zur Bekämpfung von Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man  
die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Materialien, Pflan-  
zen, Boden oder Saatgüter behandelt mit einer fungizid wirksamen  
Menge eines Aminoazolopyrimidins der Formel



05



I,

worin

10

R<sup>1</sup> gegebenenfalls durch Alkoxi oder Halogen substituiertes Alkyl oder im Aryl gegebenenfalls durch Alkyl, Alkoxi oder Halogen substituiertes Arylalkyl,

R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> Wasserstoff oder Alkyl,

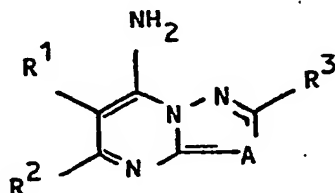
A ein Stickstoffatom oder eine CR<sup>4</sup>-Gruppe bedeutet, wobei

15

R<sup>4</sup> die Bedeutung Wasserstoff, Alkyl oder Halogen hat.

4. Verfahren zur Herstellung von 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidinen der Formel

20



I,

25

worin

R<sup>1</sup> gegebenenfalls durch Alkoxi oder Halogen substituiertes Alkyl oder im Aryl gegebenenfalls durch Alkyl, Alkoxi oder Halogen substituiertes Arylalkyl,

30

R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> Wasserstoff oder Alkyl,

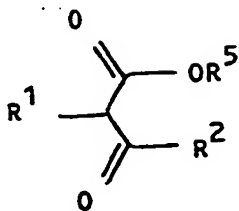
A ein Stickstoffatom oder eine CR<sup>4</sup>-Gruppe bedeutet, wobei

R<sup>4</sup> die Bedeutung Wasserstoff, Alkyl oder Halogen hat,

35

dadurch gekennzeichnet, daß man einen substituierten  $\beta$ -Ketoester der Formel II

05

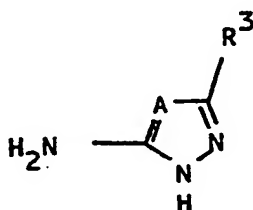


II,

10

in der  
R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die oben genannten Bedeutungen haben und R<sup>5</sup> für  
einen niederen Alkylrest steht, mit einem Aminoazol der Formel III

15

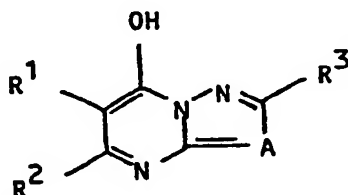


III,

20

in welcher A, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> die oben angegebenen Bedeutungen  
haben, zu Kondensationsprodukten der Formel V

25



V,

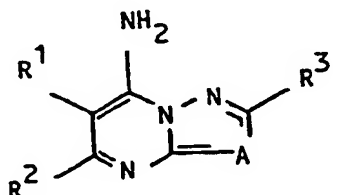
30

in welcher R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und A die im Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen  
haben, umgesetzt und diese Kondensationsprodukte der Formel V nach Halo-  
genierung der Hydroxigruppe mit Ammoniak umgesetzt.

35

5. Verfahren zur Herstellung von 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidinen der  
Formel

40



I,

worin

$R^1$  gegebenenfalls durch Alkoxi oder Halogen substituiertes Alkyl oder im Aryl gegebenenfalls durch Alkyl, Alkoxi oder Halogen substituiertes Arylalkyl,

05  $R^2$  und  $R^3$  Wasserstoff oder Alkyl,

A ein Stickstoffatom oder eine  $CR^4$ -Gruppe bedeutet, wobei

$R^4$  die Bedeutung Wasserstoff, Alkyl oder Halogen hat,

dadurch gekennzeichnet, daß man ein substituiertes Alkylcyanid der Formel

10

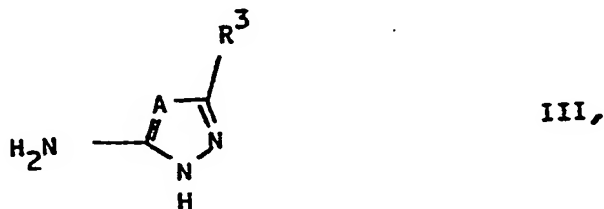


15

in der

$R^1$  und  $R^2$  die oben genannte Bedeutung haben, mit einem Amino-azol der Formel

20



25

in welcher A,  $R^3$  und  $R^4$  die oben angegebenen Bedeutungen haben, umgesetzt.

30

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer:

**0 141 317**  
**A3**

12

# EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 84112283.1

22 Anmeldetag: 12.10.84

51 Int. Cl.<sup>4</sup>: **C 07 D 487/04, A 01 N 43/90**

//  
(C07D487/04, 249:00, 239:00),  
(C07D487/04, 239:00, 231:00)

30 Priorität: 21.10.83 DE 3338292

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 15.05.85  
Patentblatt 85/20

84 Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI NL  
SE

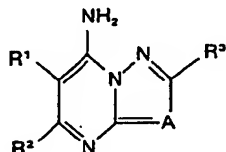
88 Veröffentlichungstag des später veröffentlichten  
Recherchenberichts: 12.02.86 Patentblatt 86/7

71 Anmelder: BASF Aktiengesellschaft,  
Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)

72 Erfinder: Elcken, Karl, Dr., Am Huettenwingert 12,  
D-6706 Wachenheim (DE)  
Erfinder: Graf, Hermann, Dr., Ginsterstrasse 15,  
D-6704 Mutterstadt (DE)  
Erfinder: Gramlich, Walter, Dr., Auf der Höhe 11,  
D-6803 Edingen-Neckarhausen (DE)  
Erfinder: Sauter, Hubert, Dr., Neckarpromenade,  
D-6800 Mannheim 1 (DE)  
Erfinder: Rentze, Costin, Dr.,  
Richard-Kuhn-Strasse 1-3, D-6900 Heidelberg (DE)  
Erfinder: Pommer, Ernst-Helrich, Dr., Berliner Platz 7,  
D-6703 Limburgerhof (DE)  
Erfinder: Ammermann, Eberhard, Dr., Sachsenstrasse 3,  
D-6700 Ludwigshafen (DE)

54 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidine und diese enthaltende Fungizide.

57 7-Amino-azolo[1,5-a]-pyrimidine der Formel



I.

worin

R<sup>1</sup> Alkyl oder Arylalkyl,

R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> Wasserstoff oder Alkyl,

A ein Stickstoffatom oder eine CR<sup>4</sup>-Gruppe bedeutet,

wobei

R<sup>4</sup> die Bedeutung Wasserstoff, Alkyl oder Halogen hat  
und diese enthaltende Fungizide.

EP 0 141 317 A3



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0141317  
Nummer der Anmeldung

EP 84 11 2283

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
X	EP-A-0 071 792 (BASF) * Ansprüche 1,2 *	1,2	C 07 D 487/04 A 01 N 43/90 // (C 07 D 487/04 C 07 D 249:00 C 07 D 239:00 )
X	--- CHEMICAL ABSTRACTS, Band 68, 1968, Seite 9252, no. 95842s, Columbus, Ohio, US; & JP - A - 11 751 (SHIONOGI & CO., LTD.) 04-07-1964 * Zusammenfassung *	1	(C 07 D 487/04 C 07 D 239:00 C 07 D 231:00 )
X	--- CHEMICAL ABSTRACTS, Band 60, 1964, Nr. 523d, Columbus, Ohio, US; YA.A. LEVIN u.a.: "Condensation of 3-amino-1,2,4-triazoles with diaceto- and dipropionitriles", ZH. OBSHCH. KHIM. 33(8), 2673-7(1963) * Zusammenfassung *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)  C 07 D 487/00 A 01 N 43/90
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 05-11-1985	
		ALFARO I. Prüfer	
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überein- stimmendes Dokument			

EPA Form 1503 03 82

